

Title	Synthesis of Novel Polymer-brush-afforded Hybrid Particles for Well-organized Assemblies(Digest_要約)
Author(s)	Huang, Yun
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2014-07-23
URL	http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k18522
Right	学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2015-05-22に公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

京都大学	博士（工学）	氏名	黄 云
論文題目	Synthesis of Novel Polymer-brush-afforded Hybrid Particles for Well-organized Assemblies (新規ポリマーブラシ付与複合微粒子の合成と組織化)		
(論文内容の要旨)			
<p>微粒子は近年、その特徴、例えば、小さなサイズや大きな表面積などを利用し、医療、電子・光学材料や環境修復材料など、様々な先端材料に用いられるとともに、その集合体、例えば、コロイド結晶として光学材料や光電材料などへの応用も注目されている。本論文は、濃厚ポリマーブラシ間の立体斥力を駆動力とする準ソフト系コロイド結晶の発見を契機として、優れた重合制御性と高い汎用性を有するリビングラジカル重合法を駆使して、より高度な構造制御を実現し、その応用範囲を拡大しうる、新規な濃厚ポリマーブラシ付与複合微粒子（コア-シェル型有機／無機複合微粒子）の創製とその自己組織化（コロイド結晶形成）を企図したもので、序論と 6 章から構成されている。</p> <p>第 1 章は序論で、研究目的とその背景および本論文の概要がまとめられている。</p> <p>第 2 章では、2 種類のシリカ微粒子作製技術（逆ミセル法とリシン添加法）の応用により、いずれも粒径分布が狭く、粒径 55 nm と 15 nm のシリカ微粒子を合成し、これらを凝集させることなく、原子移動ラジカル重合（ATRP）の重合開始基を持つトリエトキシシラン誘導体による表面修飾を実現している。さらに、この固定化された重合開始基を起点として methyl methacrylate（MMA）の ATRP を行い、構造が制御された poly(methyl methacrylate)（PMMA）をシリカ表面に付与することに成功している。グラフト密度は 0.4～0.8 chains/nm² であり、高グラフト密度のポリマーブラシシェルの形成を確認するとともに、得られた複合微粒子が高い分散性を示し、水面上で 2 次元的に規則配列することに加え、PMMA の良溶媒中で（3 次元）コロイド結晶を形成することを見出している。凝集しやすい 100 nm 以下の粒径で、自己組織化能を有する複合微粒子の創製は、コロイド結晶としての構造・機能設計範囲を大幅に広げる成果である。</p> <p>第 3 章では、LRP の優れた重合制御性と高い汎用性を利用し、シリカ微粒子表面に高いグラフト密度（0.7 chains/nm²）でブロック共重合体ブラシ（poly(MMA-co-hydroxyethyl methacrylate(HEMA))-b-PMMA）を付与し、さらには、その HEMA ユニットの水酸基にビニル基を導入している。この複合微粒子の分散液は、同等の遊離ポリマーを少量添加しても、コロイド結晶を形成し、さらに、光反応によりコロイド結晶が固定化され、特筆すべきは、共焦点レーザ顕微鏡観察により、固定化された結晶の構造が光反応前とほぼ同等であることを明らかにしている。コロイド結晶の配列構造を高度に維持したまま固定化するには、ポリマーブラシ層の最外層近傍のみを選択的に架橋すること重要であり、そのためには、固定化基の導入位置の制御と遊離ポリマーの添加が鍵であることを明らかにし、コロイド結晶</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	黄 云
<p>の有効な固定化方法を提案している。</p> <p>第 4 章では、ポリマーブラシの立体斥力を駆動力とする準ソフト系コロイド結晶では各種の溶媒の使用が可能であることに着眼し、不揮発性溶媒として知られるイオン液体を使用することで安定なコロイド結晶の創製を試みている。適切なイオン液体の選択により、イオン液体中においても準ソフト系コロイド結晶を形成させることに成功するとともに、形成した準ソフト系コロイド結晶は、有機溶媒中と同様に、ポリマーブラシ間の相互作用が駆動力であることを明らかにしている。さらには、第 3 章と同様の技術を利用し、イオン液体中でコロイド結晶の固定化も実現している。不揮発性溶媒からなるコロイド結晶の固定化は、従来のコロイド結晶の問題点を克服し、その応用を広げるものと期待される。</p> <p>第 5 章では、準ソフト系コロイド結晶に使われている複合微粒子のコア部分への機能付与を検討している。具体的には、酸化鉄ロッド型微粒子をコアとして、新たな集合体（液晶）を創製することを試みている。微粒子合成ルートならびに反応条件の最適化により、酸化鉄（$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$）ロッド型微粒子表面に、ATRP 開始基を持つトリエトキシシラン誘導体を修飾し、次いで、表面開始 ATRP により、高いグラフト密度（0.7 chains/nm^2）を持つポリマーブラシ層を導入することに初めて成功している。また、ポリマーブラシ付与に先立ち、酸化鉄ロッド型微粒子の表面をシリカで均一にコーティングすることにより、ポリマーブラシ層形成後、塩酸処理に酸化鉄コアを溶解し、ポリマーブラシ付与中空ロッド型微粒子の作製も達成している。中空化により透明度の向上した、この複合中空微粒子の分散液は、偏光顕微鏡観察により、特定濃度で液晶性を示すことを明らかにし、ポリマーブラシ付与複合微粒子を用いたリオトロピック液晶の創製に成功している。</p> <p>第 6 章では、前章とは異なる酸化鉄（$\beta\text{-FeOOH}$）で、よりサイズの小さなロッド型微粒子の表面にも、濃厚ポリマーブラシ層を導入することに成功している。合成した複合ロッド型微粒子は高い分散性を有しており、その分散液のディープコーティング薄膜において、薄膜中の複合ロッド型微粒子の配向性が、ポリマーブラシの鎖長とコーティング時の引き上げ速度によって制御可能であることを明らかにしている。さらに、これらの結果を基に、高い配向性を持つ複合ロッド型微粒子の構造膜を作製することにも成功している。</p> <p>最後に、本論文で得られた成果について要約している。</p>			